

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-096546

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2000-288168

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 22.09.2000

(72)Inventor : SUZUKI YUKIHIRO

KANEKO SATOSHI

(54) INK-JET RECORDING MATERIAL AND METHOD FOR MAKING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink-jet recording material with high photo-like luster, high ink absorbing properties and improved storage properties.

SOLUTION: In the ink-jet recording material in which an ink receiving layer A containing inorganic fine particles or the ink receiving layer A and a top layer B are laminated on a water-resistant substrate, the ink-jet recording material in which at least one of sulfur-containing organic compounds, succharides and dicyandiamide resins is incorporated in the upper layer part of the ink absorbing layer A or the top layer B and a method for preparing it are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-96546

(P2002-96546A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)IntCl ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-288168(P2000-288168)

(22)出願日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 鈴木 幸浩

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 金子 智

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2C056 F006

2H086 BA15 BA16 BA31 BA33 BA35

(54)【発明の名称】 インクジェット記録材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及び保存性が改良されたインクジェット記録材料を提供する。

【解決手段】耐水性支持体上に無機微粒子を含有するインク受容層A、又はインク受容層Aと上部層Bを積層したインクジェット記録材料において、インク吸収層Aの上層部、又は上部層Bに含イオウ有機化合物、糖類及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有するインクジェット記録材料、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上にインク受容層を有しているインクジェット記録材料において、該インク受容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層（A）からなり、含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種の固形分濃度が該インク吸収層Aの上層部が下層部よりも高いことを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項2】 耐水性支持体上にインク受容層を有しているインクジェット記録材料において、該インク受容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層（A）、及び含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有する上部層（B）を有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項3】 前記含イオウ有機化合物がチオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合物、メルカプト系化合物、スルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、及びチオスルフィン酸化合物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録材料。

【請求項4】 前記チオエーテル系化合物が硫黄原子の両側に芳香族基が結合した芳香族チオエーテル化合物および硫黄原子の両端にアルキル基を有する脂肪族チオエーテル化合物から選択される請求項3に記載のインクジェット記録材料。

【請求項5】 前記チオエーテル系化合物がアミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基の親水性基を有している脂肪族チオエーテル化合物である請求項3または4に記載のインクジェット記録材料。

【請求項6】 前記チオウレア系化合物が下記一般式（1）で表される構造を分子中に1個以上有する化合物の少なくとも1種である請求項3に記載のインクジェット記録材料。

【化1】

一般式（1）



【請求項7】 前記ジスルフィド系化合物が下記一般式（2）で表される化合物の少なくとも1種である請求項3に記載のインクジェット記録材料。

【化2】

一般式（2）



【一般式（2）において、R₁及びR₂はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィド

の硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってもよい。またR₁とR₂は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。またR₁とR₂の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。】

【請求項8】 前記糖類が単糖類及び少糖類の少なくとも1種である請求項1または2に記載のインクジェット記録材料。

【請求項9】 前記インク受容層の無機微粒子が気相法シリカである請求項1～8の何れか1項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項10】 前記インク受容層がカチオン性化合物を含有する請求項1～9の何れか1項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項11】 前記インク吸収層A、及び上部層Bを設けるのに同時塗布によることを特徴とする請求項2～10の何れか1項に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項12】 前記インク吸収層Aに含イオウ有機化合物、糖類及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有する水性液を塗布または含浸することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】 例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支

持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm〜数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙率を高める必要がある。従って、気相法シリカの塗布量を多くし、更に、気相法シリカに対するバインダーの比率を低減する必要があった。

【0006】しかしながら気相法シリカのような無機微粒子を用いた多孔質記録材料は、印字後の保管中に印字画像が変色しやすいという問題を有している。即ち、光による変色や大気中の微量ガスによる変色が生じやすく、特に大気中の微量ガスによる変色はより重要な問題であった。

【0007】特開昭61-177279号公報には含窒素複素環メルカプト系化合物を用いる事が記載され、特開平7-314882号公報にはジチオカルバミン酸、チオシアン酸等の化合物を、また特開平8-25796号公報にはヨード化合物とチオ尿素化合物等を組み合わせて、大気中の微量ガスによる変色を防止することが記載されている。しかし、画像保存性改良効果が十分でなかったり、白地の変色をもたらしたり、さらにはその化合物自体が毒性を有していたりして、十分満足できるものではなかった。

【0008】特開平1-115677号公報には、ファイル等の接触物からの添加剤をインク受容層のシリカ粒子が吸着して黄変するという問題をチオエーテル化合物の使用によって解決することが記載されているが、大気中の微量ガスによる変色については示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及び保

存性が改良されたインクジェット記録用材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について種々検討した結果、インクジェット記録材料のインク受容層の上層部含イオウ有機化合物、糖類及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を下層部よりも高密度で含有させることにより解決されることを見出した。即ち、下記的手段により本発明の目的が達成された。

【0011】（1）耐水性支持体上にインク受容層を有しているインクジェット記録材料において、該インク受容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層（A）からなっており、含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種の固形分濃度が該インク吸収層Aの上層部が下層部よりも高いことを特徴とするインクジェット記録材料。

【0012】（2）耐水性支持体上にインク受容層を有しているインクジェット記録材料において、該インク受容層が、無機微粒子を含有するインク吸収層（A）、及び含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有する上部層（B）を有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【0013】（3）前記含イオウ有機化合物がチオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合物、メルカプト系化合物、スルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、及びチオスルフィン酸化合物の少なくとも1種であることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット記録材料。

【0014】（4）前記チオエーテル系化合物が硫黄原子の両側に芳香族基が結合した芳香族チオエーテル化合物および硫黄原子の両端にアルキル基を有する脂肪族チオエーテル化合物から選択される前記3に記載のインクジェット記録材料。

【0015】（5）前記チオエーテル系化合物がアミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基の親水性基を有している脂肪族チオエーテル化合物である前記3または4に記載のインクジェット記録材料。

【0016】（6）前記チオウレア系化合物が下記一般式（1）で表される構造を分子中に1個以上有する化合物の少なくとも1種である前記3に記載のインクジェット記録材料。

【化3】

一般式（1）

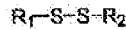


【0017】（7）前記ジスルフィド系化合物が下記一

般式(2)で表される化合物の少なくとも1種である前記3に記載のインクジェット記録材料。

【化4】

一般式(2)



〔一般式(2)において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってよい。また R_1 と R_2 は同一でも異なっているように、結合して環を形成してもよい。また R_1 と R_2 の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。〕

【0018】(8)前記糖類が単糖類及び少糖類の少なくとも1種である前記1または2に記載のインクジェット記録材料。

【0019】(9)前記インク受容層の無機微粒子が気相法シリカである前記1〜8の何れか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0020】(10)前記インク受容層がカチオン性化合物を含有する前記1〜9の何れか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0021】(11)前記インク吸収層A、及び上部層Bを設けるのに同時塗布によることを特徴とする前記1〜10の何れか1項に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【0022】(12)前記インク吸収層Aに含イオウ有機化合物、糖類及びジシアングジアミド系樹脂の少なくとも1種を含有する水性液を塗布または含浸すること、を特徴とする前記1に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のインクジェット記録材料は、インク受容層が無機微粒子を含有させたインク吸収層中で形成された空隙にインクの主たる量を吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要から支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布している。インク受容層を2層以上で設ける場合には、上層には無機微粒子を含有させなくても良く、搬送性や耐プロ

ッキング性のために無機又は有機顔料を含有させても良い。

【0024】本発明に用いられる無機微粒子としては、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種微粒子が挙げられるが、特にシリカが好ましい。インク受容層には、無機微粒子を $8\text{g}/\text{m}^2$ 以上含有するのが好ましく、 $10\sim 35\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して40重量%以下、好ましくは35重量%以下であり、特に10〜30重量%が好ましい。このように親水性バインダーの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字後の保存性、特に耐ガス性が低下しやすく、本発明は、これらの性能を同時に満足させることを特徴とする。

【0025】本発明において、無機微粒子は、インク吸収層A中の主たる割合、すなわちインク吸収層Aの全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有することが好ましい。

【0026】本発明において、無機微粒子を含有させたインク吸収層Aは印字されたインクの主たる割合を吸収する層であり、主たるインク吸収層である。即ち、印字されたインクの50重量%以上を吸収する層である。本発明ではインク受容層がインク吸収層A単層の場合と、インク吸収層A、及び支持体から離れた側にインク吸収層Aと同一配合が異なった配合の上層層Bを設ける場合とがある。上層層Bは単層でも2層以上でも良く、インク吸収性を有しても有さなくても良い。尚、インク吸収層Aが単層の場合の上層部とは、インク吸収層Aの厚さ方向の中心面より上部の支持体から離れた部分を意味し、下層部とは中心面より下部の支持体に近い部分を意味する。上層部、下層部の化合物濃度の評価は断面の電子顕微鏡観察でのEDAX測定や一定厚み毎に削って成分分析を行うことで評価される。

【0027】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる緩分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシリキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなゲル酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0028】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素

の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0029】本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が3~15nm（特に3~10nm）でかつBET法による比表面積が200m²/g以上（好ましくは250~500m²/g）のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer, Emmett, Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0030】本発明において、インク吸収層Aで無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0031】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200~5000のものが好ましい。

【0032】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0033】本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許第3, 288, 775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルス

ルホン、米国特許第3, 635, 718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2, 732, 316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

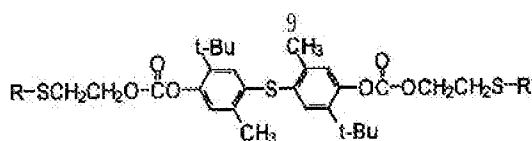
【0034】本発明は、主たるインク吸収層Aに無機微粒子、特に気相法シリカを用いた場合でも、チオエーテル化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合物、メルカプト化合物等の含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1つをインク吸収層Aの下層部よりも支持体から遠い側の上層部の方に高濃度とすることで、インク受容層が2層以上の場合にはインク吸収層Aよりも上層層Bの方に高濃度で用いることによって、印字後の保存性を著しく改良するものである。上部層Bが2層以上の場合には上記化合物の濃度が最上層に高くする方が好ましい。インク吸収層Aのみに均一に上記化合物を添加した場合には、活性が高くガスを吸着しやすい無機微粒子に多く接触するため上記化合物は劣化しやすく、良好な耐ガス性効果を得るために添加量を増やす必要からインク吸収性が低下しやすい。本発明ではインク受容層の上層部に上記化合物の濃度を高くすることにより高いインク吸収性を維持しながら劣化を押さえ、印字画像の耐ガス性を向上させることが可能となる。

【0035】上部層Bには無機微粒子を用いても用いなくても良く、インク吸収層Aで使用されるような親水性バインダーが使用可能であり、その他、膨潤性バインダー、疎水性バインダー、平均粒径1μm以上のシリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの無機顔料、ポリスチレン、ポリプロピレン等の有機顔料も併用可能である。

【0036】本発明のインク吸収層Aの上層部、上部層Bに主として用いられるチオエーテル系化合物には、硫黄原子の両側に芳香族基が結合した芳香族系チオエーテル化合物（下記の化5~化7）、硫黄原子を挟んだ両端にアルキル基（好ましくは炭素数4以上）を有する脂肪族系チオエーテル化合物（下記の化8~化9）等がある。

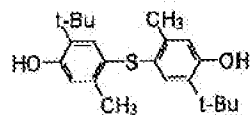
【0037】

【化5】



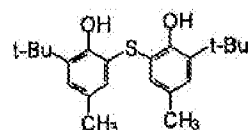
【0038】

【化6】



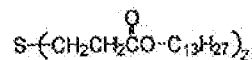
【0039】

【化7】



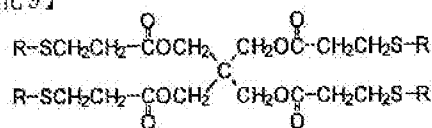
【0040】

【化8】



【0041】

【化9】

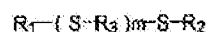
(R: C₁₂アルキル)

【0042】本発明では特に親水性基を有する脂肪族チオエーテル化合物が好ましく、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0043】

【化10】

一般式(3)



【0044】一般式(3)において、R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基を表し、R₁とR₂は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。またR₁とR₂の少なくとも一方は、アミノ基、アミド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基等の親水性基で置換されたアルキル基である。R₃は置換されていてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。mは0~10の整数を表し、mが1以上の場合R₁に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホニル基であってもよい。

【0045】一般式(3)の特に好ましい化合物は、R₁及びR₂の両方が置換基として上述したアミノ基、アミ

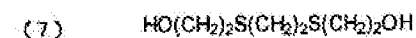
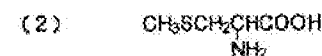
ド基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基の親水性基を有するアルキル基の化合物である。以下に一般式(3)の化合物の具体例(下記の化11、化12)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

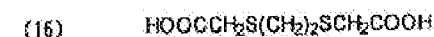
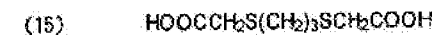
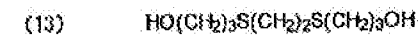
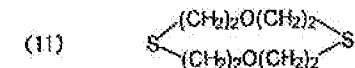
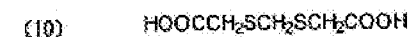
【化11】



10



20



【0047】

【化12】

40

50

- 11
- (17) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (18) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (19) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- (20) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- (21) $(\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2)_2\text{O}$
- (22) $\text{H}_2\text{NCO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$
- (23) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- (24) $(\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{SCH}_2)_2$
- (25) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- (26) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- (27) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (28) $\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_5\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$

【0048】本発明では、チオウレア系化合物が前記一般式(1)で表される構造を分子中に1個以上有する化合物が好ましい。具体的には、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2-(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2-チオヒダントイン、チオセミカルバジド等が挙げられる。

【0049】本発明では、ジスルフィド系化合物が前記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種であり、特にDL-α-リボ酸、4,4'-ジチオジモルフオリン、4,4'-ジチオジブタン酸が好ましい。

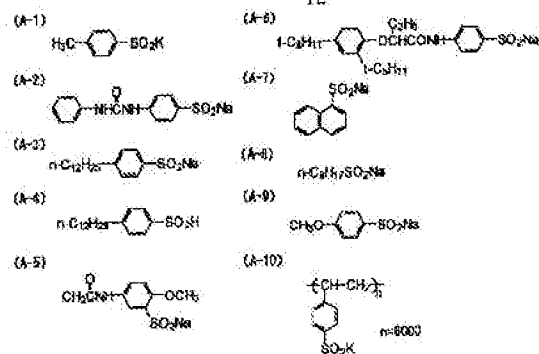
【0050】本発明で用いられるメルカプト化合物は、チオサリチル酸系等や含窒素複素環化合物が好ましく、例えば、2-メルカプトピリジン、3-ヒドロキシ-2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトピリミジン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0051】本発明で用いられるスルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、チオスルフィン酸化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0052】

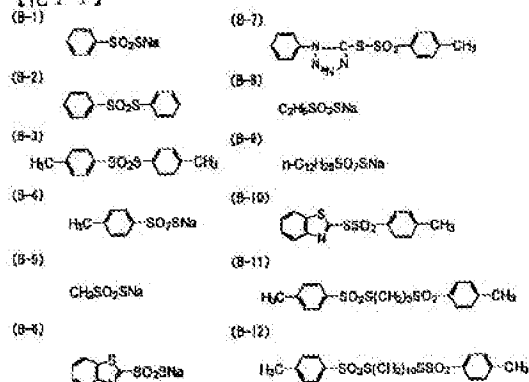
【化13】

10



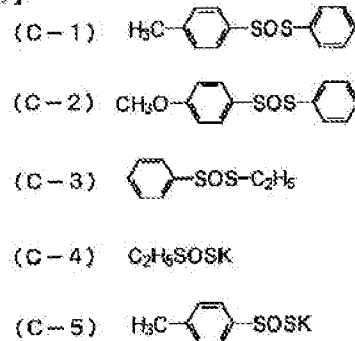
【0053】

【化14】



【0054】

【化15】



50

【0055】本発明の糖類としては、例えば、D-グルコース、D-リボース、マルトース、セロビオース、メリビオース、ゲンチオビオース、D-グルコサミン、D-キシロース、D-ガラクトース、ラクトース、ビシアノース、ツラノース、ゲンチアノース、ルチノース、L-キシロース、L-ソルボース、D-マニトール、トレハロース、D-フルクトース、スクロース、ラフィノース、スタキオース等の単糖類、少糖類が挙げられる。少糖類はオリゴ糖とも呼ばれ、二糖から十五糖までの重合度の糖質を言う。耐光性、耐ガス性改良の効果からより好ましくはD-グルコース、ラクトース、D-リボース、マルトース、トレハロース等の還元基を有する還元糖が選択される。

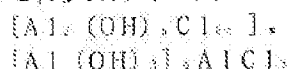
【0056】本発明に用いられるジシアンジアミド系樹脂としては、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物等が挙げられ、分子量は10,000以下、好ましくは5,000以下であることが好ましい。これらの樹脂は例えば日華化学からネオフィックスRP-70Y、里田化工からジェットフィックス20、三洋化成からサンフィックス70、日本カーバイドからニカブロックD1000、里田化工からジェットフィックス105の商品名で入手することができる。

【0057】上記含イオウ有機化合物、糖類及びジシアンジアミド系樹脂のインク受容層中における含有量は、一般的には0.1~8g/m²であり、0.2~5g/m²がより好ましい。上記化合物が0.1g/m²より少ないと耐ガス性等の効果が得られにくく、8g/m²より多いとインク吸収性が低下しやすく、コストも高くなり好ましくない。上記化合物のうちで異種を組み合わせることで同量を単独で用いるよりも画像保存性に有効な期間を延ばすことが可能となり好ましい。特に含イオウ有機化合物と糖類、含イオウ有機化合物とジシアンジアミド系樹脂の組み合わせが好ましい。尚、インク吸収層Aの下層、及びインク受容層が2層以上の場合のインク吸収層Aには上記化合物は実質的には含有されなくてもよいが、上層部や上部層Bから浸透する場合やインク吸収性が低下しない範囲で添加することも可能である。

【0058】インク吸収層Aの塗布量は、5~40g/m²が一般的であり、上部層Bの塗布量は0.1~10g/m²が一般的である。

【0059】本発明におけるインク吸収層Aにはカチオン性化合物を含有させるのが好ましい。インク吸収層Aの上層部又は上部層Bに含イオウ有機化合物、糖類及びジシアンジアミド系樹脂の少なくとも1種を用い、インク吸収層にカチオン性化合物を用いることによって、更に画像保存性が改良される。

【0060】カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1~3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子*



*量は、5,000以上が好ましく、更に5,000~10万程度が好ましい。

【0061】これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1~10重量%、好ましくは2~7重量%である。

【0062】本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物等が挙げられる。

【0063】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0064】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記的一般式4、5又は6で示され、例えば $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ 、 $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ 、 $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ 、 $[Al_3(OH)_6]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0065】

一般式4

一般式5

【0066】これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

【0067】本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0068】本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク吸収層中の含有量は、無機微粒子に対して0.1~10重量%が好ましく、更に好ましくは1~5重量%である。

【0069】上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

【0070】本発明において、インク受容層を構成する、無機微粒子を含有するインク吸収層A、又はインク吸収層Aと上部層Bの膜面pHが2~6であることが好ましく、特に3~5が好ましい。上記したインク吸収層A又は上部層Bで含イオウ有機化合物、糖類及びジシアングリアミド系樹脂の少なくとも1種を用い、膜面pHの好ましい範囲とを組み合わせることによって更に保存性が向上する。インク受容層の膜面pHは、J. TAPP I 紙パルプ試験方法N0. 49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0071】インク吸収層A、又はインク吸収層Aと上部層BのpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pHにするために必要である。塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水

酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0072】本発明のインク吸収層Aには、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレzilホスフェート、シリコンオイル等)や重合体粒子(例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子)を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10~50重量%の範囲で用いることができる。

【0073】本発明において、インク吸収層Aに界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク吸収層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる使用の場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせる用いることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク吸収層Aを構成するバインダー100gに対して0.001~5gが好ましく、より好ましくは0.01~3gである。

【0074】本発明において、インク吸収層Aには更に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0075】本発明に用いられる耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロバン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50~300μm程度が好ましい。

【0076】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。